

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

File 352:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200124

(c) 2001 Derwent Info Ltd

*File 352: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 352.

72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 352 for details.

Set Items Description

?S PN= (JP 2222452+JP 3215556+JP 10138372+JP 5124090+JP 5185425+JP 5051532+EP 495457+EP 900650)

1 PN=JP 2222452

1 PN=JP 3215556

1 PN=JP 10138372

1 PN=JP 5124090

1 PN=JP 5185425

1 PN=JP 5051532

1 PN=EP 495457

1 PN=EP 900650

S1 6 PN= (JP 2222452+JP 3215556+JP 10138372+JP 5124090+JP 5185425+JP 5051532+EP 495457+EP 900650)

?T S1/5/ALL

1/5/1

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011880803

WPI Acc No: 1998-297713/199826

XRAM Acc No: C98-092823

XRPX Acc No: N98-232916

Multi-layered moulding for heating systems, cooling pipes, etc. - has

good resistance to water, chemicals, heat, penetration of gases, etc.

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA); TORAY KK (TORA)

Inventor: ISHIO A; KOBAYASHI K; MATSUI K; OHNO K; SHIMASAKI N; SHIMIZU S;

TATEYAMA M

Number of Countries: 023 Number of Patents: 010

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| WO 9821030 | A1 | 19980522 | WO 97JP4048 | A | 19971106 | 199826 B |
| JP 10138372 | A | 19980526 | JP 96296901 | A | 19961108 | 199831 |
| CA 2220449 | A | 19980508 | CA 2220449 | A | 19971107 | 199837 |
| JP 10180911 | A | 19980707 | JP 97304221 | A | 19971106 | 199837 |
| JP 10182969 | A | 19980707 | JP 97304219 | A | 19971106 | 199837 |
| JP 10182970 | A | 19980707 | JP 97304220 | A | 19971106 | 199837 |
| JP 10298431 | A | 19981110 | JP 984839 | A | 19980113 | 199904 |
| EP 900650 | A1 | 19990310 | EP 97911470 | A | 19971106 | 199914 |
| | | | WO 97JP4048 | A | 19971106 | |
| CN 1212652 | A | 19990331 | CN 97192754 | A | 19971106 | 200005 |
| KR 99077115 | A | 19991025 | WO 97JP4048 | A | 19971106 | 200052 |
| | | | KR 98705251 | A | 19980708 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 9743456 A 19970227; JP 96296898 A

19961108; JP 96296899 A 19961108; JP 96296900 A 19961108; JP 96296901 A

19961108

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9821030 A1 J 37 B32B-027/00

Designated States (National): CN KR SG VN

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC

NL PT SE

JP 10138372 A 11 B32B-001/08

CA 2220449 A B32B-027/28

JP 10180911 A 11 B32B-001/08

JP 10182969 A 9 C08L-081/02

JP 10182970 A 15 C08L-081/02

JP 10298431 A 15 C08L-081/02

EP 900650 A1 E B32B-027/00 Based on patent WO 9821030

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

CN 1212652 A B32B-027/00

KR 99077115 A B32B-027/00 Based on patent WO 9821030

Abstract (Basic): WO 9821030 A

A multi-layered moulding comprises (A) a layer of polyphenylene sulphide resin (PPS resin) and (B) a laminate layer other than PPS resin. The compsn. in (A) comprises (A1) 100 pts.wt. PPS resin; (A2) 1-80 pts.wt. thermoplastic resin contg. a functional gp(s) from epoxy acid anhydrides, carboxy or salt thereof and carboxylate (A3) 5-80 pts.wt. thermoplastic resin the same as (B). Also claimed is the PPS compsn. wherein when the compsn. was changed into a melt indicator (sic) (315.5 deg. C, residence duration 5 min., load 5 kg, orifice dia. 0.0825 inch, and length 0.315 inch) to obtain gat (sic) which has one or less protrusion (per 1cm) having a protrusion height of 25mm or more under a projector.

USE - The moulding, in the claimed shape of cyclic shape, is used as control cable liners, fuel transport tubes, or cooling pipes for vehicles or heating system in green houses, or in melting snow.

ADVANTAGE - The moulding has good resistance to water, chemicals, heat, penetration of gases, etc..

Dwg.0/0

Title Terms: MULTI; LAYER; MOULD; HEAT; SYSTEM; COOLING; PIPE; RESISTANCE; WATER; CHEMICAL; HEAT; PENETRATE; GAS

Derwent Class: A26; A88; P73; Q13; Q64; Q67; Q78

International Patent Class (Main): B32B-001/08; B32B-027/00; B32B-027/28; C08L-081/02

International Patent Class (Additional): B29C-049/22; B29K-067-00; B29K-081-00; B29L-009-00; B29L-022-00; B29L-023-00; B32B-027/08; B32B-027/34; B32B-027/36; B32B-027/38; B60K-015/01; C08J-003/20; C08J-005/12; C08K-005/15; C08K-007/02; C08L-023/00; C08L-023/08; C08L-063/00; C08L-067/00; C08L-067/02; C08L-075/04; C08L-077/00; C08L-081/00; C08L-081/06; C08L-101/02; F16G-009/04; F16L-009/12; F16L-011/06; F28F-021/06; C08L-021-00; C08L-063-00; C08L-067-00; C08L-077-00; C08L-081/02; C08L-033-06; C08L-067-02

File Segment: CPI; EngPI

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|---|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|------------|-----------------------|----|--|
| (51) 国際特許分類6 B32B 27/00, C08J 5/12, 3/20, C08L 81/02 | A1 | (11) 国際公開番号 WO98/21030 (43) 国際公開日 1998年5月22日 (22.05.98) | | | | | | | | | | | | | | | |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP97/04048 (22) 国際出願日 1997年11月6日 (06.11.97) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平8/296898</td> <td>1996年11月8日 (08.11.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/296899</td> <td>1996年11月8日 (08.11.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/296900</td> <td>1996年11月8日 (08.11.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/296901</td> <td>1996年11月8日 (08.11.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/43456</td> <td>1997年2月27日 (27.02.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 館山 勝(TATEYAMA, Masaru) 〒467 愛知県名古屋市長区瑞穂区岳見町1丁目34番地 東レ岳見寮214 Aichi, (JP) 松井和文(MATSUI, Kazufumi) 〒458 愛知県名古屋市緑区池上台1丁目81番地 東レ社宅 I -2-4 Aichi, (JP) 清水幸夫(SHIMIZU, Sachio) 〒468 愛知県名古屋市天白区塩釜口2丁目109番地 Aichi, (JP) | | 特願平8/296898 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | 特願平8/296899 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | 特願平8/296900 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | 特願平8/296901 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | 特願平9/43456 | 1997年2月27日 (27.02.97) | JP | 大野勝也(OHNO, Katsuya) 〒500 岐阜県岐阜市鶴田町2丁目10番地 Gifu, (JP) 嶋崎周夫(SHIMASAKI, Norio) 〒454 愛知県名古屋市中川区水里2丁目2番地 Aichi, (JP) 石王 敦(ISHIO, Atsushi) 〒457 愛知県名古屋市中区三栄2丁目15番地4号 Aichi, (JP) 小林和彦(KOBAYASHI, Kazuhiko) 〒479 愛知県常滑市港町3丁目28番地24号 Aichi, (JP) (81) 指定国 CN, KR, SG, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 |
| 特願平8/296898 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/296899 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/296900 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/296901 | 1996年11月8日 (08.11.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平9/43456 | 1997年2月27日 (27.02.97) | JP | | | | | | | | | | | | | | | |
| (54)Title: MULTI-LAYER MOLDINGS AND POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 多層成形品およびポリフェニレンスルフィド樹脂組成物 (57) Abstract Multi-layer moldings comprising (A) a layer made of a polyphenylene sulfide resin (hereinafter abbreviated to "PPS resin") composition and (B) a layer made of thermoplastic resin other than the PPS resin which are laminated with each other, characterized in that the PPS resin composition forming the layer (A) is one comprising (A1) 100 parts by weight of a PPS resin, (A2) 1 to 80 parts by weight of a thermoplastic resin having at least one functional group selected among epoxy, acid anhydrides, carboxyl and salts thereof and carboxylate esters and (A3) 5 to 80 parts by weight of the same thermoplastic resin as that forming the layer (B). The moldings are excellent in resistance to hot water, antifreeze, chemicals, heat, wear and permeation of gases, and in tight adhesion between the layers. | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(57) 要約

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂）組成物からなる層と、
 (B) PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂かなる層とが積層された層を含む多層成形品であって、(A)層を構成するPPS樹脂組成物が(A1) PPS樹脂100重量部に対し、(A2) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂1～80重量部、(A3) 上記(B)層を構成する熱可塑性樹脂と同種の熱可塑性樹脂5～80重量部を含有せしめてなることを特徴とする多層成形品は耐熱水性、耐不凍液性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、耐ガス透過性、かつ層間の密着性に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AM | アルメニア | FR | フランス | L | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| AT | オーストリア | GB | イギリス | L | ラトヴィア | TD | チャド |
| AZ | アゼルバイジャン | GE | ジョージア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GR | ギリシャ | MD | モルドバ | TM | トランスニストリア |
| BB | バルバドス | GM | ギニア | MG | マダガスカル | TR | トルコ |
| BE | ベルギー | GN | ギニア・ビサウ | MK | マケドニア共和国 | TT | トリニダード・トバゴ |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサウ | ML | マリ | UA | ウクライナ |
| BJ | ブルキナファソ | GU | グアム | MN | モンゴル | UG | ウガンダ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | US | 米国 |
| CA | カナダ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CC | 中央アフリカ共和国 | IL | イスラエル | NE | ニジェール | VN | ベトナム |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IT | イタリア | NN | ノルウェー | YU | ユーゴスラビア |
| CH | スイス | JP | 日本 | NO | ノルウェー | ZW | ジンバブエ |
| CI | コートジボワール | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | | |
| CM | カメルーン | KR | 韓国 | PT | ポルトガル | | |
| CC | カメルーン | KG | キルギス | PR | プエルトリコ | | |
| CD | コンゴ民主共和国 | KZ | カザフスタン | RO | ルーマニア | | |
| DE | ドイツ | LA | ラオス | RS | セルビア | | |
| DK | デンマーク | LV | ラトヴィア | SS | スロベニア | | |
| EE | エストニア | LS | レソト | SG | シンガポール | | |
| | | | | SK | スロバキア | | |
| | | | | SL | シエラレオネ | | |

明 細 書

多層成形品およびポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

技術分野

本発明は耐熱水性、耐不凍液性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、耐ガス透過性、かつ層間の密着性に優れた多層成形品および表面平滑性、成形性に優れP P S樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下P P S樹脂と略称する）は耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、難燃性および電機特性などが優れており、電気、電子部品、自動車部品などの用途に対し、その需要が高まりつつある。また、最近ではこのP P S樹脂の特徴を活かした中空成形材料が、特公平6-98673号公報などにより既に記載されている。

しかし、P P S樹脂は成形温度が高く、また、樹脂の固化速度が速いため、特にブロー成形および押出成形において良好な製品外観を得るためには、金型温度を高温に設定する必要があるが、成形性、経済面であまり好ましくない。

一方、熱可塑性樹脂の中空成形品は、例えば自動車のエンジンルーム内のダクト類や燃料ラインを中心にポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル樹脂を使用したブロー成形や押出成形によって製造する技術が普及している。

しかし、従来のポリアミド系樹脂および飽和ポリエステル系樹脂などの熱可塑性樹脂からなる単層中空成形品では、耐熱性、耐薬品性、耐ガス透過性、耐摩耗性、不十分であることから、適用される範囲が限定されてしまうため、耐熱性、耐薬品性、耐ガス透過性、耐摩耗性などを一層高めた製品が要求されている。

そこで、P P S樹脂以外の熱可塑性樹脂の機械的性質、成形性、経済性などの特性と、P P S樹脂の耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などの特性を併せ持つ成形品を得るために、両材料を積層することが考えられる。しかし、P P S樹脂とP P S樹脂以外の熱可塑性樹脂を単純に積層しても両材料間に密着性がないため樹脂

層間で剥離が生じ、目的とする成形品が得られない。

一方、P P S樹脂と熱可塑性樹脂の間に接着層を介在させた方法が提案されており、例えばP P S樹脂層とポリオレフィン樹脂層とを接着剤を介して積層させた積層構造体が、特開平5-193060号公報などにより提案されている。

しかしながら、接着層を介在させる方法は、例えば供押出成形により多層構造体を得るに際して、押出機の数が多くなるため、加工設備が複雑となり、加工の手間がかかることから、経済的に不利があり、工業的に望ましくないという問題があった。

本発明の目的は、耐熱性、耐熱水性、耐ガス透過性、耐摩耗性や塩化亜鉛および塩化カルシウム、耐アミン性などの耐薬品性、成形性および層間の密着性が均衡して優れた多層成形品を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の特徴に加え、表面平滑性および成形性に優れたP P S樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明は次のように要約できる。

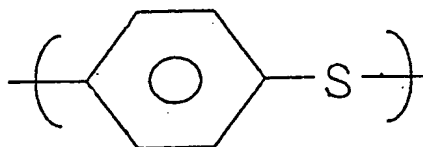
1. (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下P P S樹脂）組成物からなる層と、(B) P P S樹脂以外の熱可塑性樹脂かなる層とが積層された多層成形品であって、(A)層を構成するP P S樹脂組成物が(A 1) P P S樹脂100重量部に対し、(A 2) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂1～80重量部、(A 3) 上記(B)層を構成する熱可塑性樹脂と同種の熱可塑性樹脂5～80重量部からなる層を有することを特徴とする多層成形品。
2. P P S樹脂100重量部に対し、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂1～80重量部およびP P S樹脂以外の熱可塑性樹脂5～80重量部を含有せしめてなるP P S組成物であって、メルトインデクザー（315.5℃、滞留時間5分、荷重5kg、オリフィス径0.0825インチ、長さ0.315インチ）に投入してガットを得、そのガットをプロジェクターに投影した

際に、ガット表面に観察される高さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上の突起物が、ガット 1 cm 当たり 1 個以下である P P S 組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下、具体的に本発明の熱可塑性樹脂多層管状体の構成成分および構造について述べる。

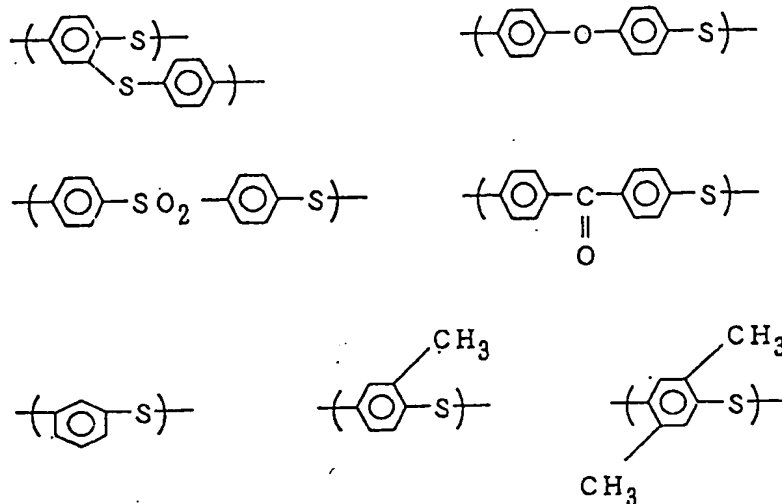
本発明で使用する (A 1) P P S 樹脂は、下記構造式で示される繰り返し単位を 70 モル%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは 90 モル%以上含む重合体である。



P P S 樹脂は、一般に特公昭 4 5 - 3 3 6 8 号公報で代表される製造法により得られる比較的分子量の小さい重合体と、特公昭 5 2 - 1 2 2 4 0 号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体などがあり、前記特公昭 4 5 - 3 3 6 8 号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化剤などの架橋剤を添加して加熱することにより高重合化して用いることも可能である。

本発明においては、いかなる方法により得られた P P S 樹脂を用いることも可能であるが、本質的に線状で比較的高分子量の重合体が好ましく使用される。

また、P P S 樹脂はその繰り返し単位の 30 モル%未満を、下記の構造式を有する繰り返し単位などで構成することも可能である。



本発明で用いる（A1）PPS樹脂は、上記工程をへて生成した後、酸水溶液洗浄処理または有機溶剤洗浄処理により、脱イオン化処理を施されたものであることが望ましい。

上記の酸水溶液洗浄処理を行なう場合は次のとおりである。

すなわち、本発明でPPS樹脂の酸水溶液洗浄処理に用いる酸としては、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられ得るが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。

酸水溶液洗浄処理の方法は、酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。たとえば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80～90℃に加熱した中に、PPS樹脂粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい科学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

また、熱水洗浄処理を行なう場合は次のとおりである。

すなわち、本発明において使用するPPS樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上にすることが好ましい。

本発明の熱水洗浄処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため使用する水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量のPPS樹脂を投入し、圧力容器内で加熱、攪拌することにより行なわれる。PPS樹脂と水の割合は、水が多い方が好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

また、熱水処理の雰囲気は末端基の分解は好ましくないので、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが好ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPS樹脂を、残留している成分を物理的に除去するために温水で数回洗浄するのが好ましい。

有機溶媒洗浄処理の場合は次のとおりである。

すなわち、本発明でPPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒としてはPPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド、スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール、フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリ

ドンアセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合系で使用する事ができる。

有機溶媒による洗浄方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、室温～300℃程度の任意の温度が選択できる。ここで、洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は室温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また、圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能であり、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また、連続式で洗浄することも可能である。

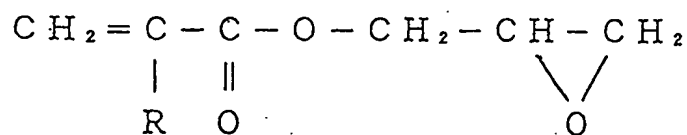
重合により生成したPPS樹脂を有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるために水洗浄または温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行なえて好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

本発明で用いられる(A1)PPS樹脂の熔融粘度は特に制限なく、配合する(A2)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂および(A3)PPS以外の熱可塑性樹脂からなる層を構成する熱可塑性樹脂と同種の熱可塑性樹脂、(A4)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーと混練が可能であれば、いかなる熔融粘度のものでも用いることができるが、通常は320℃、せん断速度10 sec⁻¹における熔融粘度が100～10,000ポイズのものが用いられる。

本発明で用いられる(A2)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂としては、かかる官能基を有するオレフィン系共重合体、フッ素系共

重合体などが例示できる。

エポキシ基含有オレフィン系共重合体としては、側鎖にグリシジルエステル、グリシジリエーテル、グリシジルアミンなどのグリシジル基を有するオレフィン系共重合体や二重結合含有オレフィン系共重合体の二重結合をエポキシ酸化したものなどが挙げられる。本発明ではこれらエポキシ基含有オレフィン系共重合体のうち、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体が好ましく用いられる。ここでいう α -オレフィンとしてはエチレン、プロピレンおよびブテン-1などが挙げられる。また、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは下記一般式で表される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、中でも特にメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。



(ただし、式中のRは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。)

かかる(A2)エポキシ基含有化合物は、上記 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルとのランダム、ブロック、グラフト共重合体のいずれの共重合様式であっても良い。

エポキシ基の含有量は1～50重量%、好ましくは3～40重量%の範囲が好適である。1重量%未満では目的とする効果が不十分であり、50重量%を越えるとPPS樹脂との熔融混練時にゲルが生じ、押出安定性、成形性、機械的強度などに悪影響を及ぼすため好ましくない。エポキシ基含有オレフィン系共重合体には本発明の効果を損なわない範囲で、他のオレフィン系モノマ、たとえばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニルおよびビニルエーテルなどを共重合せしめても良い。

また本発明の(A2)のうち、好適に用いられるカルボキシル基、及びその塩、

カルボン酸エテル基、酸無水物基を有する熱可塑性樹脂としてはオレフィン系共重合体が好ましく、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、ポリブテン、エチレンープロピレンージエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（SIS）ポリブタジエン、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテンーイソブレン共重合体、およびスチレンーエチレン・ブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）などのポリオレフィン系樹脂にマレイン酸無水物、琥珀酸無水物、フマル酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体およびそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの塩、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどが共重合されたオレフィン系共重合体などが挙げられる。かかるオレフィン系重合体の共重合様式には特に制限はなく、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などいずれの共重合様式であっても良い。かかる（A2）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂は2種以上併用しても良い。

かかる（A2）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂の配合量は、（A1）PPS樹脂100重量部に対して、1～80重量部の範囲が選択され、特に3～50重量部の範囲がより好ましい。1重量部未満では溶融粘度が低く成形性が劣り、80重量部を越えると（A1）PPS樹脂との溶融混練時にゲルが生じ、押出安定性、成形性、機械的強度、耐熱性などに悪影響を及ぼすため好ましくない。

本発明でPPS樹脂組成物に配合される（A3）熱可塑性樹脂は、PPS樹脂組成物との積層に用いられる熱可塑性樹脂と同種であり、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアセタール、ABS、ポリフェニレンエーテルなどが例示されるが、中でもポリアミド、ポリエステルが好ましい。

ポリアミドの具体例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）およびこれらの混合物ないし共重合体である。

これらの中でナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合体が耐熱性、成形性、経済性の面で好ましい。

ポリアミド樹脂の重合度には特に制限がなく、1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5～7.0の範囲、特に2.0～6.5の範囲のものが例示でき、あるいは、メタクレゾール中（ポリマー濃度0.5重量%）、25℃で測定した相対粘度が1.0～7.0の範囲、特に1.5～5.0の範囲のポリアミド樹脂が例示できる。

また、本発明で使用される飽和ポリエステル樹脂は特に制限はないが、少なくとも60モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られる芳香族ポリエステルが好ましい。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸の単独ないし混合物が挙げられる。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

好ましい飽和ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有する、ポリブチレンテレフタレートまたは、テレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および／またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタン

ジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましい。

ポリブチレンテレフタレート（以下PBT樹脂と略称する）および共重合ポリエステルの重合度には特に制限無く、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した相対粘度が0.5～2.5の範囲、特に0.8～2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートについても重合度には特に制限無く、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した極限粘度が0.54～1.5の範囲、特に0.6～1.2の範囲のものが好ましい。

かかるPPS樹脂組成物に配合される、(A3) PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂の配合割合は、(A1) PPS樹脂100重量部に対して、5～80重量部の範囲が選択され、特に15～60重量部の範囲がより好ましい。5重量部未満では層間の密着強度が十分得られなく、80重量部を越えるとPPS樹脂本来の耐熱性および耐薬品性などの低下が起こるため好ましくない。

本発明において、(A1) PPS樹脂に、(A2) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂(A3) PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂を併用して配合することにより、他層を形成する(B) PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂と強固な密着強さが得られ、(A2) と(A3) のいずれかが欠けると、層間の実用的な密着強さは得られない。

本発明において、(A4) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステルを含有しないエラストマーは必須成分ではないが、必要に応じて、(A1) PPS樹脂100重量部に対して70重量部を越えない範囲で配合することが可能であり、通常10～60重量部の範囲で配合することにより、より優れた表面外観性を得る上で、また成形性向上などの面で有効である。

かかる(A4) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステルを含有しないエラストマーとしては、ポリオレフィン系エラストマー、ジエン系エラストマー、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

これらのエラストマーの具体例としては、例えば、エチレン-プロピレン共重

合体、エチレンーブテン共重合体、ポリブデン、エチレンープロピレンージエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系エラストマ、スチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリイソプレ 、ンブテンーイソブレン共重合体などのジエン系エラストマおよびこれらの水添物、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸イソプロピル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体などのアクリル系エラストマなどが挙げられる。

なかでもエチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体が特に好ましい。かかる(A4)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステルを含有しないエラストマーは2種以上併用しても良い。

本発明において、(A)層を構成するPPS組成物層に隣接する層に、PPS樹脂45～100重量部、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂0～55重量部含有するPPS組成物を用いることにより、さらに耐熱性、耐薬品性、ガスバリア性が向上することを見いだした。

更に本発明のもう一つの発明は、表面平滑性に優れた、PPS樹脂とPPS樹脂以外の熱可塑性樹脂および官能基含有化合物からなる組成物を得ることにある。

具体的には、メルトインディクサー(315.5℃、滞留時間5分、荷重5kg、オリフィス径0.0825インチ、長さ0.315インチ)に投入してガットを得、そのガットをプロジェクターに投影した際に、ガット表面に観察される高さ25μm以上の突起物が、ガット1cm当たり1個以下であるPPS組成物である。

我々は、単軸押出機(スクリュー：タルメージ)を用い、PPS樹脂とポリアミド樹脂および官能基含有化合物からなる混合物をまず単純に熔融混練した。かかる組成物のメルトインディクサーガットを観察したところ、多数の突起物が観察された。次に突起物部分を透過型電子顕微鏡観察したところ、PPS以外の熱可塑性樹脂と官能基含有化合物が異常反応しゲル状となり、これが表面性の低下

をもたらす原因であることを見いだした。

本発明の樹脂組成物の調製方法は、上記の優れた表面性が得られれば特に制限はなく、例えば原料の混合物を単軸あるいは２軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して２８０～３４０℃の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。

また、上記異常反応を抑制し、表面平滑性を改良する方法として、（Ａ１）ＰＰＳ樹脂と（Ａ２）官能基含有化合物の全てまたは一部を熔融混練後、（Ａ３）ＰＰＳ樹脂以外の熱可塑性樹脂、及び（Ａ２）官能基含有化合物の残りを熔融混練する方法、あるいは、（Ａ１）ＰＰＳ樹脂と（Ａ２）官能基含有化合物の一部を熔融混練して得られる組成物と、（Ａ３）ＰＰＳ樹脂以外の熱可塑性樹脂と（Ａ２）官能基含有化合物の残り熔融混練して得られる組成物を別々に調製し、次に両組成物を再度熔融混練する方法は極めて有効である。

また、（Ａ１）ＰＰＳ樹脂と（Ａ２）官能基含有化合物および（Ａ４）官能基を含有しないエラストマーの一部または全部を熔融混練後、得られた組成物と（Ａ３）ＰＰＳ以外の熱可塑性樹脂と、または、該（Ａ３）および該（Ａ２）と（Ａ４）の残りを熔融混練する方法も有効である。

かかる多段混練を行う場合、（Ａ１）ＰＰＳ樹脂、（Ａ２）官能基含有化合物、（Ａ３）ＰＰＳ以外の熱可塑性樹脂以外の配合物については、その混練順序には特に制限はない。また、上記多段混練法として、１段目の配合物を主ホッパーから供給し、２段目の配合物をサイドフィーダーから供給する方法も挙げられる。更に少量添加剤成分を用いる場合には、他の成分を上記の方法などで混練し、ペレット化した後、成形加工前に添加して成形に供することももちろん可能である。

本発明において、（Ｂ）ＰＰＳ樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる層の樹脂には必須ではないが、必要に応じて（Ｄ）充填剤を、そのＰＰＳ樹脂以外の熱可塑性樹脂１００重量部に対して１００重量部を越えない範囲で配合することが可能である。通常１０～９０重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性および寸法安定性などの向上を図ることが可能である。

かかる充填材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維および炭素繊維などの繊維状充

填材、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフェライト、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス、ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材などが挙げられ、これらは中空であってもよい。これらの充填材は2種以上を併用することも可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

また、本発明で用いる(A1) PPS樹脂、(A2) 官能基含有化合物、(A3) PPS以外の熱可塑性樹脂、(A4) 官能基を含有しないエラストマからなる樹脂組成物、および積層させる(B) PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、結晶核剤、離型剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤および難燃剤などの通常の添加剤および少量の他種ポリマを添加することができる。

(B) PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂に対して、(D) 繊維状および/または非繊維状充填材の混合方法は特に限定されるものではない。たとえば、あらかじめ適当な混合機で混合し、押出機に供給して熔融混練しペレット化した後に、これを成形機に直接供給する方法および混合機でドライブレンドしたものを成形機に直接供給する方法などが挙げられるが必ずしもこれに限らない。

本発明の多層成形品の製造方法としては、通常の共押出法、例えば2層管状体の場合、2台の押出機へ、上記PPS樹脂組成物とPPS以外の熱可塑性樹脂を別々に供給し、これら2種の熔融樹脂の別々に押出された流れを共通のダイ内に圧力供給して、各々、環状の流れになした後、ダイ内で合流させ、PPS樹脂組成物を内層に、PPS以外の熱可塑性樹脂を外層に形成させ、ついでダイ外へ共押出して、通常公知のチューブ成形法、ブロー成形法などで2層管状体を得る。また、3層の管状体の場合3台の押出機を用いて上記方法にて3層にするか、または2台の押出機を用いて2種3層の管状体を得ることも可能である。更に複数の押出機を用い3層以上の多層管状体を得ることも可能である。

上記した多層成形品の製造方法は、1例にすぎずこれに限定されるものではない。

本発明における(A) P P S樹脂と(B) P P S以外の熱可塑性樹脂の層構成は、用途によって種々要求特性が異なるため選択が自由であり、例えば2層の場合一方の樹脂が成形品の内層、外層どちらの層になってもよいし、3層の場合にも中間層としていずれかの樹脂を選ぶことが出来る。積層の数によっては2層以上であり、当然4層以上でもよい。

本発明において、P P S樹脂組成物とP P S以外の熱可塑性樹脂との層間に強固な密着強さを得るためには、両樹脂の成形温度を出来る限り同一温度に近付けて設定するのが好ましい。P P S樹脂組成物の熔融温度に対し、P P S以外の熱可塑性樹脂の温度が極端に低いと、共押出の際にP P S樹脂組成物の表面が固化する傾向となり、密着強さが低下する。好ましい成形温度はP P S樹脂組成物290～330℃、P P S以外の熱可塑性樹脂は融点+10～80℃、より好ましくはP P S樹脂組成物290～310℃、P P S以外の熱可塑性樹脂は融点+20～60℃である。

このようにして得られた本発明の多層成形品は耐熱水性、耐不凍液性、耐薬品性、耐熱性、成形性および層間の密着性に優れ、ボトル、タンクおよびダクトなどのブロー成形品、シート、チューブ、パイプ、フィルムなどの押出成形品として、ウォーターパイプやフューエルチューブ、フューエルフィルターなどの自動車部品、電気、電子部品、および薬品用途に有効である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

なお、以下に述べる実施例および比較例に記載された、多層成形品の表面外観性、耐不凍液性、耐ガソール性、低温衝撃性、耐ガス透過性、耐塩化亜鉛性、層間の密着強度は、以下の方法により測定した。

P P S樹脂組成物および他の樹脂(たとえばポリアミド樹脂)を前記したチューブおよびブロー成形法により、各々押出機内部で熔融混練し共押出ダイに供給し、共押出ダイ内の接合部にて多層状に熔融接合し、その先端のダイフェイスか

ら多層管状体または多層バリソンとして共押出される。これをチューブ成形の場合は、サイジング装置で冷却固化させ外形φ 8 mm、内径φ 6 mmおよび外径 6 mm、内径 4 mmの 2 層チューブを成形した。また、ブロー成形の場合は、ブロー金型内で空気を吹き込み外径φ 40 mm、長さ 300 mm、肉厚 3 mmの二次元形状の 2 層パイプを成形した。得られた 2 層チューブおよびパイプの評価は次の方法に従った。

1. 表面外観性

成形品の表面外観性は 2 層チューブおよびパイプを切断し、その内外表面の平滑性を観察し、良好な順に「優」、「良」、「可」と等級付けした。

P P S 樹脂の表面平滑性は、ペレットをメルトインデクサー（東洋精機社製、type C-5059D2-1、オリフィス直径 0.0825 インチ、長さ 0.315 インチ）に投入し、315.5℃で 5 分間滞留後、荷重 5 kg でガットを押し出した。この操作を 10 回行い、10 本のガットを得た。かかるガットをプロジェクター（ニコン社製、プロファイルプロジェクター、V-12）にて投影し、ガット表面の高さ 25 μm 以上の突起物の数を観察した。観察は、10 本のガット各 5 cm、計 50 cm について行い、1 cm あたりに観察される突起物に割返した。

2. 耐不凍液性

30 cm 長の 2 層チューブおよびパイプに 50 % エチレングリコール水溶液を入れ密封した後、温度 130℃、1000 時間処理した後、パイプ胴部から試験片を作成し、引張強度および伸度保持率を測定し、保持率 50 % 以上を○、50 % 以下を×とした。

3. 耐ガソール性

30 cm 用長の φ 8 mm × φ 6 mm チューブに Fuel C（トルエン／イソオクタン＝50／50）＋メタノール 25 wt % の混合液を封入し、チューブの両端を金属栓で密閉した。該チューブを 60℃ の防爆オープンに入れ、重量減少を測定しプロットした。重量の減少率が直線性を示した時の時間当たりの重量減少 (W) をチューブの内表面積 (S) で割り、ガソール性とした。

$$\text{ガソール性 (g/m}^2 \cdot \text{day)} = W \text{ (g/hr)} / S \text{ (m}^2) \times 24 \text{ (h)}$$

r)

4. 低温衝撃性

チューブ成形で作成した $\phi 8\text{ mm} \times \phi 6\text{ mm}$ チューブを 30 cm 長に切断し、 -30°C の雰囲気下で平面上に置き、 0.5 kg の球状重錘を 30 cm の高さから落下させ、 n 数 10 個の破壊個数を調べ、試験数に対する破壊個数の比率として表した。

5. 耐フロンガス透過性

チューブ成形で作成した $\phi 8\text{ mm} \times \phi 6\text{ mm}$ チューブを 30 cm 長に切断し、チューブ内にフロン R-134a を 1 立方センチ当たり $0.6 \pm 0.1\text{ g}$ 封入し、 100°C の空気恒温槽内に 96 hr 放置し、重量変化を測定することにより透過量 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 72\text{ hr}$) を算出した。

6. 耐摩擦摩耗性 (摺動荷重効率)

チューブ成形で作成した $\phi 6\text{ mm} \times \phi 4\text{ mm}$ のチューブを 1 m 長に切断し、チューブ内に $\phi 3.8\text{ mm}$ のスチールワイヤーを通し、シリコン系グリスを充填した。次いで半径 100 mm R で 360 度巻 (1 重巻) し、ワイヤーの一端に 10 kgf の荷重 (W) をかけ、他端ワイヤーから $3\text{ cm}/\text{sec}$ の速度で引張/押しの摺動を 100 回繰り返した後、他端からの引張力 (F) を測定し、次式で摺動荷重効率を求めた。

$$\text{摺動荷重効率 (\%)} = (W/F) \times 100$$

7. 耐塩化亜鉛性

30 cm 長の 2 層チューブおよびパイプ内に 50% 塩化亜鉛水溶液を入れ密封した後、温度 $80^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 、 1000 時間処理し、クラック発生の有無を目視で評価した。

8. 管状体層間の密着強度

2 層チューブおよびパイプを長さ 10 cm 、幅 10 mm の短冊状にカットし、短冊の端部の PPS 樹脂組成物層とポリアミド樹脂層を剥離させ、各層を引張試験機のチャックに挟み、 180 度剥離強さ ($\text{kg}/10\text{ mm}$) を測定した。

9. ノッチ付き衝撃強さ

ペレットを樹脂温度 320°C 、金型温度 150°C の条件下、射出成形に供し、

測定サンプルを成形した。このサンプルを用い、ASTM d 256 法に準じてノッチアイゾット衝撃強さを測定した。

参考例 1 (PPSの重合)

オートクレーブに硫化ナトリウム 3.20 kg (25 モル、結晶水 40 %を含む)、水酸化ナトリウム 4 g、酢酸ナトリウム三水和物 1.36 kg (約 10 モル) および N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略称する) 7.9 kg を仕込み、攪拌しながら徐々に 205℃まで昇温し、水 1.36 kg を含む留出水約 1.5 リットルを除去した。

残留混合物に 1,4-ジクロロベンゼン 3.75 kg (25.5 モル) および NMP 2 kg を加え、窒素ガス等の不活性ガス下に密閉し、265℃で 3 時間加熱した。反応生成物を 70℃の温水で 5 回洗浄し、80℃で 24 時間減圧乾燥して、熔融粘度約 1500 ポイズ (320℃、剪断速度 10 sec⁻¹) の粉末状 PPS 樹脂 (P-1) 約 2 kg を得た。

同様な操作を繰り返し、以下に記載の実施例に供した。

参考例 2 (PPS 樹脂の酸水溶液洗浄処理)

参考例 1 で得られた PPS 樹脂粉末約 2 kg を、90℃に加熱された pH 4 の酢酸水溶液 20 リットル中に投入し、約 30 分間攪拌し続けた後ろ過し、ろ液の pH が 7 になるまで約 90℃の脱イオン水で洗浄し、120℃で 24 時間減圧乾燥して粉末状とし、酸溶液洗浄処理 PPS 樹脂 (P-2) を得た。

参考例 3 (PPS 樹脂の熱水洗浄処理)

参考例 1 で得られた PPS 樹脂粉末約 2 kg と、脱イオン水 10 リットルとをオートクレーブに仕込み常圧で密封した後、175℃まで昇温し攪拌しながら約 30 分間保温した後冷却した。内容物を取り出してろ過し、さらに、70℃の脱イオン水約 10 リットルの中に PPS 樹脂を浸漬、攪拌し、ろ過する操作を 5 回繰り返した。その後 120℃で 24 時間減圧乾燥して熱水洗浄処理 PPS 樹脂 (P-3) を得た。

参考例 4 (P P S 樹脂の有機溶媒洗浄処理)

参考例 1 で得られた P P S 樹脂粉末約 2 k g を、1 0 0 ℃ に加熱した N M P 2 0 リットル中に投入し、約 3 0 分間攪拌した後ろ過し、続いて約 9 0 ℃ のイオン交換水で洗浄した。このものを 1 2 0 ℃ で 2 4 時間減圧乾燥して N M P 洗浄処理 P P S 樹脂 (P-4) を得た。

実施例 1 ~ 8、1 0

表 1 に示す各 1 段目配合材料を表 1 に示す割合でドライブレンドし、タンブラーにて 2 分間予備混合した後、シリンダー温度 3 0 0 ℃ ~ 3 2 0 ℃ に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、1 2 0 ℃ で 1 晩乾燥した。次にかかるペレットと 2 段目配合物をタンブラーにて 2 分間予備混合した後、シリンダー温度 3 0 0 ~ 3 2 0 ℃ に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練しストランドカッターによりペレット化し、1 2 0 ℃ で 1 晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度、表面平滑性を測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 1 ~ 3

実施例 1, 2, 6 と同種同量の配合材料を一括ドライブレンドし、タンブラーにて 2 分間予備混合した後、シリンダー温度 3 0 0 ~ 3 2 0 ℃ に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練しストランドカッターによりペレット化し、1 2 0 ℃ で 1 晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度、表面平滑性を測定した。結果を表 2 に示す。

比較例 1 ~ 3 と実施例 1, 2, 6 との比較が判るように、2 段混練を行うことにより、表面平滑性、衝撃強度の著しい向上が認められる。

比較例 4、5

比較例 1 で得られたペレットを再度シリンダー温度 3 0 0 ~ 3 2 0 ℃ に設定した単軸押出機 (スクリー: ダルメージ) で熔融混練しストランドカッターによ

りペレット化し、120℃で1晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度、表面平滑性を測定した。結果を表2に示す。

比較例4の結果から判るように、一括配合物を2回熔融混練しても、実施例1に示した程の表面平滑性、衝撃強度の著しい向上は認められず、熔融混練順序が重要であることが判る。

実施例9

表1に示す実施例9の1段目および2段目配合材料を表1に示す割合でそれぞれドライブレンドし、それぞれタンブラーにて2分間予備混合した後、それぞれシリンダー温度300～320℃に設定した単軸押出機（スクリー：ダルメージ）で熔融混合し、それぞれストランドカッターによりペレット化し、120℃で1晩乾燥した。次に得られた2種のペレットをタンブラーにて2分間予備乾燥した後、シリンダー温度300～320℃に設定した単軸押出機（スクリー：ダルメージ）で再度熔融混合し、それぞれストランドカッターによりペレット化し、80℃で1晩乾燥した。かかるペレットを用い、衝撃強度、表面平滑性を測定した。結果を表1に示す。

実施例8、9の比較から判るように、3段混練はより優れた衝撃強度を得る上で有効である。

【表1】

| 成分 | | 実施例 | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 段 目 | (A1)PPS | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-1 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 |
| | (A2)官能基含有 熱可塑性樹脂 | A2-1 10 | A2-1 6 | A2-2 50 | A2-1 6 | A2-1 6 | A2-1 10 | A2-1 6 | A2-1 5 | A2-1 5 | A2-1 5 |
| | (A3)官能基含有しない 熱可塑性樹脂 | A3-1 40 | A3-1 24 | | A3-1 24 | A3-1 24 | A3-1 40 | A3-2 34 | A3-1 15 | A3-1 15 | A3-1 15 |
| | (A4)ホリリアミド または飽和ホリエステル | A4-1 50 | A4-1 50 | A4-1 50 | A4-1 50 | A4-3 50 | A4-4 50 | A4-2 50 | A4-1 42 | A4-1 42 | A4-1 42 |
| 2 段 目 | (A2)官能基含有 熱可塑性樹脂 | | A2-3 20 | | A2-3 20 | A2-3 20 | | A2-3 10 | A2-3 6 | A2-3 6 | A2-3 6 |
| | (E)アルコキシラン | | | | | | | | | | E-1 0.5 |
| ノッチ付きアイソット | | 370 | 510 | 100 | 310 | 90 | 420 | 420 | 100 | 350 | 150 |
| 衝撃強さ (J/m) | | | | | | | | | | | |
| 表面平滑性 (突起数、個/cm) | | 0.5 | 0.2 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.1以下 | 0.3 |
| 屈線回数 (個) | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 |

【表2】

| 成分 | 比較例 | | | | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (A1)PPS | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-2 100 | P-1 100 |
| (A2)官能基含有 熱可塑性樹脂 | A2-1 10 | A2-1 6 | A2-1 10 | A2-1 6 | |
| (A3)官能基含有 しないエラストマー | A3-1 40 | A3-1 24 | A3-1 40 | A3-1 40 | A3-1 50 |
| (A4)ポリアミドまたは 飽和ポリエステル | A4-1 50 | A4-1 50 | A4-1 50 | A4-1 50 | A4-1 50 |
| (A2)官能基含有 熱可塑性樹脂 | | A2-3 20 | | | |
| ノッチ付きアイソット 衝撃強さ (J/m) | 45 | 75 | 320 | 55 | 30 |
| 表面平滑性 (突起数、個/cm) | 10 | 5 | 5 | 5 | (*) |
| 混練回数 (回) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

上段：種類 下段：配合量（重量部）

A2-1： α -オレフィンおよび α , β -不飽和のグリジリシルを主構成成分とするオレフィン系共重合体
エチレン/グリジリシルメタクリレート = 88/12（重量%）共重合体

A2-2：エチレン/グリジリシルメタクリレート（E/GMA）= 85/15（重量%）を主骨格とし、アクリロニトリル/スチレン（AS）= 30/70（重量%）をグラフト重合した重合体であって、（E/GMA）/（AS）= 70/30（重量%）共重合体

A2-3：マレイン酸（0.5重量%）変性エチレンプロピレンラバー

A3-1：エチレン/ブテン-1 = 82/18（重量%）共重合体

A4-1：ナイロン11（東レ B E S N O T L）

A4-2：ナイロン12（東レ A E S N O T L）

A4-3：ナイロン6（東レ C M 1 0 4 6 X 0 4）

A4-4：PBT樹脂（東レ P B T 樹脂 1 4 0 0 S）

E-1：アルコキシシラン化合物 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン

実施例 1 1

参考例 2 で得られた酸水溶液洗浄処理 P P S 樹脂 (P-2) 100 重量部、相対粘度 4.2 のナイロン 6 樹脂 40 重量部、エポキシ基含有オレフィン系共重合体のエチレン/グリシジルメタクリレート (E/GMA) = 88/12 (重量%) 共重合体 40 重量部をヘンシェルミキサでドライブレンドした後、40 mm φ 単軸押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度 300℃、スクリュ回転数 80 rpm の条件で熔融混練を行ないペレット化した。

このペレット化した P P S 樹脂組成物を 130℃ で 4 時間乾燥した後、通常が多層チューブ成形方式により、30 mm φ 押出機に供給し、シリンダー温度 300℃ にて熔融混練し、共押出ダイ内で内層を形成させた。また、相対粘度 4.2 のナイロン 6 樹脂を 40 mm φ 押出機に供給し、シリンダー温度 280℃ にて熔融混練し、共押出ダイ内で外層を形成させた。この 2 種のポリマーがダイ内で積層してできた 2 層管状体を市販のチューブ成形装置により、通常の方法で外径 φ 8 mm、内径 φ 6 mm、肉厚 1 mm の 2 層チューブを成形した。該チューブの肉厚は外層 0.8 mm、内層 0.2 mm であった。

得られた 2 層チューブの表面外観性、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性、層間の密着強度を測定した結果を表 3 に示す。表 3 から明らかなように、表面外観性、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性が均衡して優れ、さらに 10 mm 幅当り 5.6 kg の高い密着強度が得られた。

実施例 1 2 ~ 2 1

内層を形成する P P S 樹脂組成物中の P P S 樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ基含有オレフィン系共重合体、エポキシ基を含有しないエラストマーの種類および配合量と、外層を形成するポリアミド樹脂の種類および配合量を表 3 に示したように変更し、実施例 1 1 と同様の手順で成形を行ない、表面外観性、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性、層間の密着強度を測定した。実施例 1 8, 1 9 については低温衝撃性、フロンガス透過性、ガソール性を追加し測定した。

表 3 から明らかなように、P P S 樹脂にポリアミド樹脂とエチレン/グリシジルメタクリレート、エラストマを併用して配合すると、内層を形成する P P S 樹

脂組成物層と外層を形成するポリアミド樹脂層間に強固な密着強さが認められ、配合するポリアミド樹脂の配合量が増加するにつれ密着強度の向上が認められた。また、表面外観性、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性、低温衝撃性、フロンガス透過性、ガソール性が均衡して優れており、高機能の管状体を得られた。さらに実施例 20、21 においてはガス透過性およびガソール性に著しい向上が認められた。

【表3】

| 分 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|------|
| 成 | (重量部) | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| 外 層 | ポリアミド樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | ナイロン6(1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | |
| | ナイロン66(2) | | | | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | ナイロン11(5) | | | | | | | | | | | |
| 中 間 層 | ナイロン12(6) | | | | | | | | | 100 | | |
| | PPS樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | P-1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | P-2 | | | | | | | | | | | |
| 内 層 | P-3 | | | | | | | | | | | |
| | P-4 | | | | | | | | | | | |
| | ポリアミド樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | ナイロン6(1) | 40 | 10 | 70 | 35 | 30 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 管 状 体 | ナイロン66(2) | | | | | | | | | | | |
| | ナイロン11(5) | | | | | | | | | | | |
| | ナイロン12(6) | | | | | | | | | | | |
| | オレフィン系共重合体(3) | 40 | 10 | 20 | 35 | 15 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 表 面 外 観 | エラストマ(4) | | | | | | | | | | | |
| | PPS樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | P-2 | | | | | | | | | | 100 | 100 |
| | オレフィン系共重合体(3) | | | | | | | | | | | 45 |
| 耐 不 凍 液 性 | 外表面 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 |
| | 内表面 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 |
| | 引張強度保持率(%) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 引張伸度保持率(%) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 低 温 衝 撃 性 | (50%LLC) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 透過性 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0/10 | 1/10 | 5月10日 | 0/10 |
| | ガス透過性 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.3 | 0.6 | <0.1 | <0.1 |
| | ガス透過性 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 70 | 70 | 10 | 30 |
| 耐 塩 化 亜 鉛 性 | クラック有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | クラック有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | クラック有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | クラック有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 密着強度(kg/10mm) | | 5.6 | 1.3 | 6.8 | 3 | 2.5 | 4.7 | 4.4 | 6.5 | 4.3 | 6.5 | 6.5 |

(1)ナイロン6 東レ CM1046X04
 (2)ナイロン66 東レ CM3006
 (3)エチレン/グリジリルメタクリレート=88/12重量%共重合体
 (4)エチレン/ブテン-1 三井石油化学 "タフマー" A4085
 (5)ナイロン11 東レ BESN O TL
 (6)ナイロン12 東レ AESN O TL

比較例 6～7、11～12

実施例 11 における PPS 樹脂組成物中のポリアミド樹脂またはエチレン／グリシジルメタクリレート共重合体をそれぞれ省略した以外は実施例 11 と同様に成形を行ない、得られた管状体を同様に評価した。この結果を表 4 に示したように、実用的な層間の密着強さは得られなかった。

比較例 8、13

表 4 に示す配合量で実施例 11 と同形状の肉厚 1 mm の 2 層の管状体を成形した。得られた管状体を実施例 11 と同様に評価した結果を表 4 に示す。

PPS 樹脂組成物中のポリアミド樹脂またはエチレン／グリシジルメタクリレート共重合体の添加量が多くなると、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性が悪くなり好ましくない。また、ポリアミド樹脂またはエチレン／グリシジルメタクリレート共重合体の添加量が少ないと実用的な層間の密着強さおよび低温衝撃性は得られなかった。

比較例 9～10、14

実施例 11～17 において使用したナイロン 6 樹脂およびナイロン 66 樹脂をそれぞれ単独でチューブ成形し、実施例 11 と同形状の肉厚 1 mm の単層の管状体を成形した。得られた管状体を実施例 11 と同様に評価した結果を表 4 に示す。表 4 から明らかなように、それぞれ単独で成形したものは耐不凍液性、耐塩化亜鉛性あるいはフロンガス透過性、ガスホール性が不十分であり好ましくない。

【表4】

| 成分 (重量部) | | 比較例 | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|--|--|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | | | |
| 外層 | ポリアミド樹脂 ナイロン6(1) ナイロン66(2) ナイロン11(5) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | | | | |
| 内層 | PPS樹脂 P-2 ポリアミド樹脂 ナイロン6(1) ナイロン11(5) オレフィン系共重合体(3) エラストマ(4) | 100 | 100 | 100 | | | 100 | 100 | 100 | | | | | |
| 管状体 | 外表面 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | | | | |
| 表面外観 | 内表面 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | | | | |
| 耐不凍液性 | 引張強度保持率(%) | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | | | | |
| (50%LLC) | 引張伸度保持率(%) | ○ | ○ | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | | | | |
| 低温衝撃性 | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| フロンガス透過性 | (g/m ² ・72hr) | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| ガソール性 | (g/m ² ・day) | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| 耐塩化亜鉛性 | クラック有無 | 無し | 無し | 有り | 有り | 有り | 無し | 無し | 無し | 無し | | | | |
| 密着強度 | (kg/10mm) | 0 | 0.3 | 7.1 | --- | --- | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | |

- (1)ナイロン6 東レ CM1046X04
 (2)ナイロン66 東レ CM3006
 (3)エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12重量%共重合体
 (4)エチレン/ブテン-1 三井石油化学 “タフマー” A4085
 (5)ナイロン11 東レ BESN O TL
 (6)ナイロン12 東レ AESN O TL

実施例 22 ～ 23

実施例 11 における、外層を形成するナイロン 6 樹脂および内層を形成する PPS 組成物中のナイロン 6 樹脂をそれぞれ PBT 樹脂に変えて、実施例 11 同様の 2 層チューブを成形した。得られた管状体の摺動荷重効率、密着強さの評価結果を表 5 に示す。

表 5 から明らかな様に、摺動荷重効率は 75 ～ 80 % と優れており、層間の密着強さは 4.9 ～ 5.6 kg / 10 mm の高い密着性が得られた。

比較例 15 ～ 16

実施例 22 の PPS 樹脂組成物中の PBT 樹脂を省略した以外は、実施例 20 と同様に 2 層チューブを成形した。

本チューブは、表 5 に示すようにともに実用的な摺動荷重効率、密着強さは得られない。

【表5】

| 成分 (重量部) | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|----------------|------------------------|-----|-------|-----|
| | 22 | 23 | 15 | 16 |
| 外層 | 飽和ポリエステル樹脂 PBT樹脂(7) | | | |
| 内層 | PPS樹脂 P-2 | | | |
| 層 | 飽和ポリエステル樹脂 PBT樹脂(7) | | | |
| | オレフィン系共重合体(3) | | | |
| | エラストマ(4) | | | |
| | 摺動荷重効率 (%) | | | |
| 耐摩耗性 | 80 | 75 | 評価不可 | 55 |
| 密着強度 (kg/10mm) | 4.9 | 5.6 | 0.5 | --- |

(3) エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12重量%共重合体
 (4) エチレン/ブテン-1 三井石油化学 “タフマー” A4085
 (7) PBT樹脂 東レ 1401X04

実施例 24～27

PPS樹脂（P-2）にポリアミド樹脂（ナイロン6樹脂およびナイロン66樹脂）、エチレングリシジルメタクリレート共重合体およびエポキシ基を含有しないエラストマを表6に示したように配合し、実施例11と同様にペレット化した。

このペレット化したPPS樹脂組成物を130℃で4時間乾燥した後、通常のプロロー成形方式により、30mmφ押出機に供給し、シリンダー温度295℃にて熔融混練し、共押出ダイ内で内層を形成させた。また、ガラス繊維強化したナイロン6樹脂およびナイロン66樹脂を50mmφ押出機に供給し、シリンダー温度280℃にて熔融混練し、共押出ダイ内で外層を形成させた。この2種のポリマがダイ内で積層してできた2層バリソンを市販のプロロー成形装置により、通常の方法で外径φ40mm、長さ300mm、肉厚3mmの二次元形状の2層パイプを成形した。該パイプの肉厚は外層2.7mm、内層0.3mmであった。得られた2層パイプの層間の密着強度は表6に示す通り、10mm幅当り2.0～4.1kgの高い密着強度が得られた。また、該パイプの内面平滑性、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性は非常に優れたものであった。

【表6】

| 成分 | | 実施例 | | | | |
|----------------|--------------|-----|-----|-----|-----|--|
| (重量部) | | 24 | 25 | 26 | 27 | |
| 外層 | ポリアミド樹脂 | | | | | |
| | ナイロン6(1) | 100 | 100 | | | |
| | ナイロン66(2) | | | 100 | 100 | |
| | ガラス繊維(5) | 25 | 25 | 43 | 43 | |
| 内層 | PPS樹脂 | | | | | |
| | P-2 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | ポリアミド樹脂 | | | | | |
| | ナイロン6(1) | 30 | | 40 | | |
| 層 | ナイロン66(2) | | 30 | | 40 | |
| | オレフィン系重合体(3) | 15 | 15 | 20 | 20 | |
| | エラストマ(4) | 15 | 15 | 20 | 20 | |
| 管状体 | 外表面 | 良 | 良 | 良 | 良 | |
| | 内表面 | 優 | 優 | 優 | 優 | |
| | 耐不凍液性 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | (50%LLC) | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 耐塩化亜鉛性 | 引張強度保持率(%) | 無し | 無し | 無し | 無し | |
| | 引張伸度保持率(%) | 無し | 無し | 無し | 無し | |
| 密着強度 (kg/10mm) | | 4.1 | 2.2 | 2 | 3.8 | |

比較例 17～18

実施例 24～27においてPPS樹脂組成物中のポリアミド樹脂またはエチレン／グリシジルメタクリレート共重合体をそれぞれ省略した以外は実施例 24～27と同様に成形を行ない、得られた2層パイプを同様に評価した。この結果を表7に示したように、実用的な層間の密着強さは得られなかった。

比較例 19～20

実施例 24～27において使用したガラス繊維強化ナイロン6樹脂およびナイロン66樹脂をそれぞれ単独でブロー成形し、実施例 24～27と同形状の肉厚3.0mmの単層パイプを成形した。

得られた単層パイプを実施例 20～23と同様に評価した結果を表7に示すが、それぞれ単独で成形したものは、パイプ内面の平滑性が悪く、耐不凍液性、耐塩化亜鉛性が不十分であり好ましくない。

【表7】

| 成分 (重量部) | | 比較例 | | | |
|---------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 外層 | ポリアミド樹脂 ナイロン6(1) | 100 | | 100 | |
| | ナイロン66(2) | | 100 | | 100 |
| | ガラス繊維(5) | 25 | 43 | 25 | 43 |
| 内層 | PPS樹脂 P-2 | 100 | 100 | | |
| | ポリアミド樹脂 ナイロン6(1) | | | | |
| | ナイロン66(2) | | 40 | | |
| | オレフィン系共重合体(3) | 20 | | | |
| | エラストマ(4) | 20 | | | |
| 管状体 | 外表面 | 良 | 良 | 良 | 良 |
| 表面外観 | 内表面 | 優 | 優 | 可 | 可 |
| 耐不凍液性 | 引張強度保持率(%) | ○ | ○ | × | × |
| (50%LLC) | 引張伸度保持率(%) | ○ | ○ | × | × |
| 耐塩化亜鉛性 | クラック有無 | 無し | 無し | 有り | 有り |
| 密着強度(kg/10mm) | | 0 | 0.4 | --- | --- |

(1) ナイロン6 東レ CM1046X04

(2) ナイロン66 東レ CM3006

(3) エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12重量%共重合体

(4) エチレン/ブテン-1 三井石油化学 “タフマー” A4085

(5) ガラス繊維 φ13μm×3mmL

産業上の利用の可能性

本発明のPPS樹脂組成物とPPS樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる多層成形品は、接着層を介在させずに層間の強固な密着性を持ち、さらに表面外観性、耐熱性、耐不凍液性、低温衝撃性、耐ガスバリア性、塩化亜鉛および塩化カルシウムなどの耐薬品性、成形性、経済性などを合わせて有しているので、特に水または水溶液、燃料油と直接接触して高温条件下でまたは長年使用される自動車用フューエルラインや冷却系パイプ、融雪または暖房用ヒーティングシステムなどの熱媒体循環パイプの用途に有益に使用できる。

請 求 の 範 囲

1. (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂 (以下 P P S 樹脂) 組成物からなる層と、(B) P P S 樹脂以外の熱可塑性樹脂かなる層とが積層された層を含む多層成形品であって、(A) 層を構成する P P S 樹脂組成物が (A 1) P P S 樹脂 100 重量部に対し、(A 2) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する熱可塑性樹脂 1 ~ 80 重量部、(A 3) 上記 (B) 層を構成する熱可塑性樹脂と同種の熱可塑性樹脂 5 ~ 80 重量部を含有せしめてなることを特徴とする多層成形品。
2. (A) 層を構成する P P S 樹脂組成物が、さらに (A 4) エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマー 1 ~ 80 重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の多層成形品。
3. (B) 層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂または飽和ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の多層成形品。
4. ポリアミド樹脂がナイロン 11 またはナイロン 12 であることを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の多層成形品。
5. P P S 樹脂が脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の多層成形品。
6. (A 2) の官能基を有する熱可塑性樹脂がエポキシ基含有オレフィン系共重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の多層成形品。
7. エポキシ基含有オレフィン系共重合体が、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとを主構成成分とするグリシジル基含有変性オレフィン系共重合体であることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の多層成形品。
8. (A 2) の官能基を有する熱可塑性樹脂の配合量が 5 ~ 50 部であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の多層成形品。
9. (A 4) のエラストマーの配合量が 5 ~ 50 部であることを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の多層成形品。
10. (B) 層を構成する P P S 樹脂以外の熱可塑性樹脂が、さらに充填剤を 5

～200重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の多層成形品。

11. 多層成形品が押し出し成形品またはブロー成形品であることを特徴とする請求項1記載の多層成形品。

12. 多層成形品が環状体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の多層成形品。

13. 環状体がコントロールケーブルライナーであることを特徴とする請求の範囲第12項記載の多層成形品。

14. 環状体が燃料輸送チューブであることを特徴とする請求の範囲第12項記載の多層成形品。

15. 環状体が自動車用エンジン冷却系パイプであることを特徴とする請求の範囲第12項記載の多層成形品。

16. 環状体が融雪または暖房用ヒーティングシステムの熱媒体循環パイプであることを特徴とする請求の範囲第12項記載の多層成形品。

17. さらに、(C)熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる層を積層したことを特徴とする請求項1記載の多層成形品。

18. PPS樹脂100重量部に対し、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する熱可塑性樹脂1～80重量部およびPPS樹脂以外の熱可塑性樹脂5～80重量部を含有せしめてなるPPS組成物であって、メルトインデクザー(315.5℃、滞留時間5分、荷重5kg、オリフィス径0.0825インチ、長さ0.315インチ)に投入してガットを得、そのガットをプロジェクターに投影した際に、ガット表面に観察される高さ25μm以上の突起物が、ガット1cm当たり1個以下であるPPS組成物。

19. さらにエポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基およびその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマー1～80重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第18項記載のPPS組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B32B27/00, C08J5/12, C08J3/20, C08L81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B32B1/00-35/00, C08J3/20, 5/12, B29C49/00, B29B7/00, 13/00, C08L81/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | |
|----------------------------|-------------|-----------------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1996 | Jitsuyo Shinan Toroku |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1998 | Koho |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1998 | 1996 - 1998 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 6-190978, A (Toray Industries, Inc.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Claims (Family: none) | 1 - 17 |
| A | JP, 5-124090, A (Toray Industries, Inc.), May 21, 1993 (21. 05. 93), Claims; Par. No. (0049) (Family: none) | 1 - 19 |
| A | JP, 6-182756, A (Phillips Petroleum Co.), July 5, 1994 (05. 07. 94), Claims; Par. No. (0015) & EP, 588147, A | 18 - 19 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 3, 1998 (03. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 17, 1998 (17. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/04048

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B32B27/00, C08J5/12, C08J3/20, C08L81/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ B32B1/00-35/00, C08J3/20, 5/12, B29C49/00, B29B7/00, 13/00, C08L81/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | J P, 6-190978, A (東レ株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | J P, 5-124090, A (東レ株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93), 特許請求の範囲, 【0049】 (ファミリーなし) | 1-19 |
| A | J P, 6-182756, A (フィリッパス ピトロリアム カンパニー) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94), 特許請求の範囲, 【0015】 & EP, 588147, A | 18-19 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 98

国際調査報告の発送日

17.02.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 康秀

印

4 F

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3431